Über einige Kohlenstoff- und Siliciummetalle, sowie eine neue, allgemein anwendbare Methode zur Kohlenstoffbestimmung in Metallen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Paul Rucktäschel,

Assistent an der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

Dresden,

Druck von B. G. Teubner.

1893.

Referent: Herr Prof. Dr. MICHAELIS.

Herrn

Professor Dr. Walther Hempel

in Dankbarkeit

der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0152

Die Metalle sind befähigt, sich gegenseitig in verschiedenen Verhältnissen zu lösen; es entstehen auf diese Weise die sogenannten Legierungen. Auch beim Lösen gewisser Nichtmetalle in Metallen können sich Körper bilden, die vollständig den Charakter der Metalllegierungen besitzen. Die wichtigsten Legierungen dieser Art sind jedenfalls die Kohlenstofflegierungen des Eisens. Wenn man das Eisen einen Träger unserer Kultur genannt hat, so gilt dieser Ausspruch nur für kohlenstoffhaltiges Eisen. Die Fähigkeit, Kohlenstoff unter gewissen Umständen aufzunehmen, findet sich aber auch bei anderen Metallen. In der Litteratur treffen wir eine Reihe von Angaben über derartige Legierungen des Kohlenstoffs. Dass trotzdem unsere Kenntnis von diesen Körpern nur eine mangelhafte ist, liegt vielleicht daran, dass zur Herstellung derselben eine Temperatur nötig ist, die sich im Laboratoriumsversuch nur schwierig erreichen lässt, andererseits aber in dem Mangel an geeigneten Bestimmungsmethoden des Kohlenstoffes.

Im folgenden habe ich versucht, einige dieser Kohlenstoffmetalllegierungen herzustellen. Es war deshalb von Wichtigkeit, eine Methode der Kohlenstoffbestimmung zu besitzen, welche in allen Fällen zum Ziele führt.

Vom chemischen Standpunkt aus ist für die Beurteilung einer Eisensorte der Kohlenstoffgehalt in erster Linie massgebend. Deshalb ist es erklärlich, weshalb wir eine so grosse Anzahl von Methoden kennen, den Kohlenstoffgehalt einer Eisensorte zu ermitteln. Das einfache Lösen des Metalls in einer Säure ist hierbei deswegen ausgeschlossen, weil sich ein grosser Teil des chemisch gebundenen Kohlenstoffs in Form von Kohlenwasserstoffen verflüchtigen würde. Es gründet sich vielmehr jede dieser Bestimmungsmethoden auf eine spezielle Eigenschaft des Eisens, z. B. auf den elektrischen Gegensatz

zu Kupfer, bei den Methoden von Berzelius, Ullgren, Pearse und anderen, oder auf die Flüchtigkeit seines Chlorids, bei der Methode nach Wöhler u. s. w. Es sind deshalb diese Methoden im allgemeinen nicht geeignet zur Bestimmung des Kohlenstoffs in anderen Metallen, etwa mit Ausnahme der Methode der elektrischen Lösung nach Weyl, welche noch bei Kobalt und Nickel recht gute Resultate lieferte.

Gelegentlich der Versuche, welche angestellt wurden, den Kohlenstoffgehalt des Platins zu ermitteln, zeigte es sich, dass die Lösung des Platins in Königswasser leichter unter Druck erfolgt. Die Lösung kann mit der theoretisch berechneten Menge Königswasser bewirkt werden, wenn das Metall 1—2 Stunden im Druckrohr auf 120—130° erhitzt wird. Wählt man das Mischungsverhältnis des Königswassers so, dass die Reduktion der Salpetersäure nur bis zur salpetrigen Säure erfolgt, also nach der Gleichung:

$$Pt + 6HCl + 2HNO_3 = H_2PtCl_6 + 3H_2O + N_2O_3,$$

so kann die Lösung beträchtlicher Mengen Platin im schwerschmelzbaren Rohr vorgenommen werden, ohne dass ein Zerspringen des Rohres befürchtet werden muss.

Abgesehen davon, dass sich dieses Verhalten vorteilhaft bei der fabrikmässigen Darstellung der Platinverbindungen verwenden lässt, bietet es uns noch einen analytischen Vorteil. Fängt man nämlich die im Druckrohr befindlichen Gase auf, und bestimmt man deren Kohlenstoffgehalt quantitativ gasometrisch, so ist die Gesamtkohlenstoffbestimmung ohne Schwierigkeit möglich. Zahlreiche hierauf bezügliche Versuche führten zu folgender ganz allgemein anwendbarer

Methode der Kohlenstoffbestimmung.

Ein schwer schmelzbares Rohr (sogen. Verbrennungsrohr) von etwa 25 cm Länge und 12—15 mm lichter Weite wird gut gereinigt und nach dem Trocknen an dem einen Ende zugeschmolzen. Darauf wird etwa 1 g des zu untersuchenden Metalles genau abgewogen und mit der nötigen Menge Königswasser zusammen eingeschmolzen. Es empfiehlt sich, das

Metall in Form eines Stückes zu verwenden, mit Ausnahme der Metalle, die sich auch in Königswasser schwer lösen. Man berechnet die zum Lösen des Metalles nötige Menge Königswasser derart, dass man die Reduktion der Salpetersäure nur bis zur salpetrigen Säure vor sich gehen lässt und füllt das Einundeinhalbfache dieser Menge in das Rohr mit Hilfe eines Trichters mit langem Ansatz, um ein Benetzen der Glaswandungen zu vermeiden. Löst sich das Metall erst beim Erwärmen in Königswasser, so kann die abgewogene Menge ohne weiteres in das Rohr gebracht und letzteres zugeschmolzen werden. Beginnt die Lösung des Metalles aber schon in der Kälte, so darf die Berührung zwischen Säure und Metall erst nach dem Schliessen des Rohres stattfinden. Um dies zu ermöglichen, kann man zweckmässig das Rohr über dem Niveau der Säure etwas verjüngen, um ein Hinabgleiten des Metalles zu verhindern, oder man unterstützt das Metallstück durch einen in das Rohr gelegten Glasstab, der etwa 1 cm über die Oberfläche der Säure herausragt.

Das Gelingen der Analyse hängt hauptsächlich von dem richtigen Zuschmelzen des Rohres ab. Hierin, sowie im Öffnen der Röhre liegt die einzige Schwierigkeit der Methode. Betreffs des Zuschmelzens erwies es sich als der beste Weg, das Rohr beim Ausziehen vor dem Gebläse dreimal zu verjüngen. Zuerst wird das Rohr auf die Dicke einer gewöhnlichen Biegeröhre gebracht, diese wird weiter zu einer Capillare von etwa 2 cm Länge ausgezogen und letztere nochmals verjüngt, so dass eine äusserst feine Capillare von etwa 1 cm Länge den Schluss des Rohres bildet. Für das spätere Öffnen ist es wichtig, dass die Capillare am Schlusse nicht seitwärts gebogen ist. Man lässt langsam erkalten und legt dann das Rohr zur Erhitzung in einen Schiessofen ein. Die Lösung erfordert bei den meisten Metallen nur kurze Zeit. Einhalbstündiges Erhitzen auf 130° wird fast immer genügen.

Das Herausnehmen des Rohres aus dem Ofen nach dem Erkalten, sowie die ferneren Operationen können gefahrlos ohne besondere Vorsichtsmassregeln vorgenommen werden, wenn nur die Capillare gehörig geschont wird. Ein Zerspringen des Rohres hat nie stattgefunden.

Das Reaktionsprodukt besteht aus zum Teil auskrystallisiertem Metallsalz, rückständigem Kohlenstoff und dem gebildeten Gasquantum, welches ebenfalls kohlenstoffhaltig sein kann. Das Auffangen der Gase ist deshalb mit Schwierigkeit verknüpft, weil die Gase unter einem Drucke stehen, den der zum Verbinden der Glasteile gewöhnlich benutzte Gummischlauch nicht aushalten kann.

Zum Aufsammeln der Gase wurde das von Hempel[1]) zur Analyse des Salpeters und der Salpetersäurerester angegebene Nitrometer benutzt. Die Verbindung mit dem Druckrohr geschah durch eine lange, dickwandige Capillare, wie sie zu gasanalytischen Zwecken verwendet werden. Der Verbindungsgummischlauch wird über beide Capillaren des Druckrohres gezogen und an der Erweiterung des Rohres befestigt. Durch Heben des Niveaurohres wird nun das Nitrometer mit Quecksilber gefüllt, und nach dem Schliessen des Hahnes die Verbindung mit dem Druckrohr hergestellt. Es ist nötig, sämtliche Verbindungsstellen mit Ligaturen zu versehen. Man öffnet nun die beiden Hähne des Nitrometers und stellt durch Senken des Niveaugefässes im ganzen Apparate Minderdruck her. Hierauf bricht man vorsichtig, etwa mit Hilfe einer Zange, die in dem Gummischlauch befindliche feinste Capillare des Druckrohres ab und alsbald bemerkt man am Sinken des Quecksilbers im Nitrometer das Entweichen der Gase. Dies erfolgt ohne grosse Heftigkeit, da die Gase durch eine Capillare aus dem Druckrohr austreten. Das Ende des Ausströmens erkennt man auf dieselbe Weise, wie man das Ende der Reaktion bei der Analyse des Salpeters ermittelt. Nach dem Schliessen des unteren Glashahnes muss das Quecksilberniveau im Steigerohr unverändert bleiben. Aus der Flüssigkeit im Druckrohr entwickelt sich soviel salpetrige Säure und Nitrosylchlorid, dass alles im Rohre befindliche Gas von ihr verdrängt wird. Es wird nun der obere Glashahn des Nitrometergefässes geschlossen und die Verbindungscapillare mit dem Druckrohr entfernt. Letzteres wird an der Verengung abgesprengt, der Inhalt in ein Becherglas

1) Hempel, Gasanalyt. Methoden 2. Aufl. S. 321.

gespült und der ausgeschiedene Kohlenstoff abfiltriert und bestimmt.

Die Untersuchung der Gase nimmt folgenden Gang. Durch das seitliche Rohr des Nitrometers werden etwa 15 cc Wasser eingesaugt und mit dem Gase durchgeschüttelt. Durch das Quecksilber werden die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs und Nitrosylchlorid zu Stickoxydgas reduziert, freies Chlor wird absorbiert, und es resultiert ein Gasgemisch, welches aus Kohlensäure, etwaigem Kohlenwasserstoff, Stickstoff und Stickoxyd besteht. Das Volumen wird gemessen und auf 0^0 und 760 mm reduziert. Es schwankt gewöhnlich zwischen 100 und 200 cc. Die Menge der gebildeten Kohlensäure wird durch Überführen des Gases in die Kalipipette und Messen der Volumenverminderung gefunden. Der Gasrest, welcher bei den später angegebenen Versuchen stets auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen geprüft worden ist, musste hierzu zuerst vom Stickoxydgas befreit werden. Ich führte das Gas über in die Kalipipette und gab soviel Sauerstoff zu, bis alles Stickoxyd entfernt war, d. h. bis nach Zugabe einer weiteren Menge Sauerstoff durch Absorption mit Kalilauge keine Volumenverminderung mehr eintrat. Es wurden nun noch etwa 30 cc Sauerstoff und 20 cc Wasserstoff zugegeben und das Gemisch mit Hilfe des elektrischen Funkens in der Hempel'schen Explosionspipette explodiert.

Zum Nachweis etwa gebildeter Kohlensäure diente eine Überführung in die Kalipipette. Es zeigte sich, dass in keinem Falle Kohlenwasserstoffe vorhanden waren. Der Kohlenstoffgehalt des gelösten Metalles ergiebt sich daher durch Addition des Kohlenstoffs im Rückstand und der aus dem Gase berechneten Kohlenstoffmenge.

Versuche zur Darstellung von Kohlenstoff-Metalllegierungen.

Mannigfache Versuche, welche angestellt wurden, die höchsten Kohlungsstufen der Metalle herzustellen, lehrten, dass es schwierig ist, dieselben mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln des Laboratoriums zu erhalten. Es wurde deshalb von dem Metall ausgegangen, dessen Legierungen mit Kohlenstoff

am genauesten bekannt sind. Da uns die Technik im manganhaltigen Roheisen, im sogenannten Spiegeleisen, ein Produkt liefert, dessen Kohlenstoffgehalt bis etwa 5 % steigt, so lag zunächst die Aufgabe vor, die Bedingungen festzustellen, unter denen eine Kohlenstoff-Eisenlegierung mit diesem Kohlenstoffgehalte im Laboratoriumsversuch hergestellt werden kann. Bei den angestellten Versuchen lag die Idee zu Grunde, die betreffende Legierung durch Zusammenschmelzen von Metall und Kohlenstoff im elementaren Zustande darzustellen.

Zur Gewinnung von feinverteiltem Eisen wurde Eisenchlorid mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und durch Glühen in Oxyd übergeführt. Die Reduktion des letzteren geschah im Rosetiegel mit Wasserstoff bei heller Rotglut, um die Bildung von pyrophorischen Eisen zu vermeiden. Die Legierungsversuche erfolgten nun derart, dass das pulverförmige reduzierte Eisen innig mit ausgeglühtem, käuflichem Kienruss gemischt wurde, welcher bei der Veraschung im Platintiegel nur einen Rückstand von 0,5 % hinterliess. Für das spätere Zusammenschmelzen erwies es sich als vorteilhaft, die Mischung auf ein kleineres Volumen zusammenzupressen. Sehr geeignet hierzu ist die Pressform, welche zum Pressen der Kohlecylinder bei der kalorimetrischen Untersuchung der Brennmaterialien nach W. Hempel benutzt wird. Braucht man die Vorsicht, dass man die Wände der Pressform vor dem Einfüllen der Mischung mit einem öligen Kohlenwasserstoffe, z. B. mit flüssigem Paraffin einfettet, so erhält man mit dem Druck einer gewöhnlichen Handpresse Cylinder von beträchtlicher Festigkeit und metallglänzender Oberfläche.

Die Schmelzversuche konnten nicht in den käuflichen Graphittiegeln vorgenommen werden, da von den Metallen nicht unbeträchtliche Mengen aus dem Tiegelmaterial gelöst werden. Zahlreiche Versuche, Tiegel aus möglichst reinem Kohlenstoff herzustellen, führten zu folgender Vorschrift für die Anfertigung von Kohletiegeln: Man mischt 450 g Stärkemehl mit 100 g käuflichem Farinzucker und verkokt das Gemisch bei Abschluss der Luft im hessischen Tiegel. Die erhaltene Kohle wird fein pulverisiert und mit 100 g Russ und 250 g Farinzucker gemengt. Man trocknet nun einige Stunden bei 100 ° und stampft die ent-

standene pulverförmige Masse fest in einen eisernen Tiegel ein, und zwar so, dass der Tiegel bis zum Deckel angefüllt ist. Letzterer wird mit Draht auf den Tiegel befestigt. Erhitzt man nun den Tiegel schnell auf Rotglut so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen, so erhält man nach dem Erkalten ein festes Stück, aus welchem sich leicht ein Tiegel bohren lässt. Das Tiegelmaterial hinterliess beim Veraschen im Platintiegel nur 2 % Rückstand.

Die zu schmelzende Mischung wurde nun in einen solchen Tiegel eingefüllt und mit einer Schicht Russ bedeckt. Da die Erhitzung in einem Koksofen vorgenommen wurde, so war es zweckmässig, mehrere solcher Tiegel in einen grösseren Graphittiegel einzusetzen. Der Zwischenraum wurde mit Holzkohlenpulver ausgefüllt. Der zur Verfügung stehende Schachtofen hatte einen quadratischen Querschnitt von 40 × 40 cm. Die Schichthöhe des Brennmaterials betrug 75 cm. Der Ofen war mit einer Windleitung für Druckluft versehen, die von einem Ventilator geliefert wurde. Bei sorgsamer Beschickung konnte mit diesem Ofen eine den Schmelzpunkt des Platins erreichende Temperatur erzielt werden. Als Brennmaterial diente bester Hochofenkoks, der in nussgrossen Stücken eingefüllt und stark angeblasen wurde.

Versuche mit Eisen.

Versuch 1. 15 g reduziertes Eisen wurden mit 2 g Russ gemischt, die Mischung zusammengepresst und 40 Minuten lang im Koksofen auf Eisenschmelzhitze erhitzt. Es resultierten zahlreiche kleine Metallkugeln von ausserordentlicher Härte und Sprödigkeit. Die Bruchfläche hatte das Aussehen des luckigen Weisseisens.

Zur Kohlenstoffbestimmung wurde bei diesem und den folgenden Versuchen die Lösung mit Kupferchlorid-Chlorammon vorgenommen und der Rückstand mit Chromsäure nach Ullgren verbrannt.

Analyse. Gelöst: 1,2525 g
Gefunden CO_2: 0,0842 g
Folglich: 1,84 % *C*.

Versuch 2. Das Eisen wurde in demselben Verhältnis mit Kohlenstoff gemischt, wie bei Versuch 1, die Erhitzung

aber während $1^1/_2$ Stunde vorgenommen. Das Produkt war ähnlich dem vorigen.

Analyse. Gelöst: 1,0180 g.
Gefunden CO_2: 0,0885 g.
Folglich: 2,37 % *C*.

Versuch 3. Dieselbe Mischung wie bei den vorigen Versuchen wurde 4 Stunden lang unter Anwendung des Gebläses geschmolzen. Das erhaltene Metall hatte im Bruche das Aussehen des sogenannten halbierten Eisens, d. h. es waren in der Grundmasse von Weisseisen dunklere Partien von ausgeschiedenem Graphit zu bemerken.

Analyse. Gelöst: 0,9175 g.
Gefunden CO_2: 0,1015 g.
Folglich: 3,02 % *C*.

Diese Versuche lehren, dass bis zu vierstündigem Erhitzen von Eisen mit überschüssigem Kohlenstoff auf eine den Schmelzpunkt des Schmiedeeisens nicht beträchtlich übersteigende Temperatur noch keine Kohlenstoffeisenlegierung von höchst bekanntem Kohlenstoffgehalte erhalten wird.

Die nächsten Versuche beziehen sich auf die Darstellung des manganhaltigen Roheisens.

Versuch 4. 15 g reduziertes Eisen wurden mit 1,55 g. *MnO* (entsprechend 8 % *Mn*) und 3 g Russ gemischt, zusammengepresst und 1 Stunde lang im Gebläseofen auf Weissglut erhitzt. Es resultierte eine äusserst harte, spröde, im Bruche feinkörnige Metallkugel vom Aussehen des grauen Roheisens.

Analyse. Gelöst: 1,2475 g.
Gefunden CO_2: 0,1072 g.
% *C*: 2,34 %.

Versuch 5. 15 g Eisen wurden mit 1,8 g *MnO* und 2 g Russ 3 Stunden lang im Gebläseofen erhitzt. Das erhaltene Produkt hatte ein dem vorigen ähnliches Aussehen.

Analyse. Gelöst: 0,8917 g.
Gefunden CO_2: 0,1025 g.
% *C*: 3,13 %.

Es ergiebt sich also, dass bei ähnlichen Hilfsmitteln, wie sie die Technik besitzt, die Herstellung des kohlenstoffreichsten Eisens im Laboratorium nicht möglich ist. Es kann dies nicht daran liegen, dass etwa die Reduktions- oder Schmelztemperatur des Mangans nicht erreicht worden wäre; denn es wurde bei einer gleichzeitig vorgenommenen Reduktion von Manganoxyd mit Kohle ein Regulus von Mangan erhalten, auch zeigte die qualitative Untersuchung des Metalles die Anwesenheit von Mangan. Ist nun das Eisen befähigt, durch Lösen von Kohlenstoff im elementaren Zustande die kohlenstoffreichste Legierung zu bilden, so musste letztere entstehen, entweder durch längere Zeitdauer der Erhitzung, oder bei Anwendung noch höherer Temperatur. Die Zeitdauer der Erhitzung zu verlängern, erschien zunächst nicht angezeigt, vielmehr wurde versucht, die Schmelzung mit einer stärkeren Wärmequelle vorzunehmen. Das einzige Mittel, die höchste Temperatur mit der zu unserem Zwecke nötigen Reduktionswirkung zu erreichen, bietet uns die Elektrizität im Flammenbogen. Den später beschriebenen Versuchen der elektrischen Schmelzung, die dann zum gewünschten Ziele führten, stellten sich anfangs beträchtliche Schwierigkeiten entgegen.

Da man zur elektrischen Schmelzung von Metallen eines hochgespannten Stromes bedarf, so diente als Stromquelle eine Dynamomaschine, welche von einer Dampfmaschine getrieben wurde. Auf dem einen Kohlenpol des elektrischen Flammenbogens war ein Kohletiegel derart befestigt, dass das zapfenförmige Ende der Kohle durch eine genau passende Bohrung im Boden des Tiegels gesteckt wurde, derart, dass die Bohrung von der Kohle vollständig verschlossen wurde. Der senkrecht über der Mitte des Tiegels befindliche andere Kohlenpol war an einem Stativ durch Klemmschrauben beweglich angebracht. Bei den mit dieser Einrichtung angestellten Schmelzversuchen zeigte es sich, dass trotz Anwendung sehr tiefer Tiegel der Luftzutritt noch so stark war, dass das Metall sich unter lebhaftem Sprühen oxydierte. Es resultierte in allen Fällen, trotz grossen Überschusses an Kohlenstoff, eine geschmolzene blasige Schlacke von Eisenhammerschlag.

Sollte die Schmelzung gelingen, so musste sie also in einer sauerstofffreien Atmosphäre ausgeführt werden, und zwar erschien als das geeignetste ein durch glühende Kohlen geleiteter Luftstrom. Gestützt auf diese Erfahrung, wurde nun folgender Apparat zusammengestellt:

In einem grossen Hempelschen Gasofen konnte ein Eisentiegel, der mit kleinen Holzkohlenstücken angefüllt war, auf helle Rotglut erhitzt werden. Der Tiegel war oben durch einen Deckel verschlossen und durch seinen Boden führte ein Porzellanrohr bis in die Mitte. Andererseits ging das Porzellanrohr durch die Tischplatte und war mit Gummischlauch mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohre verbunden, welches nach einer Wasserstrahlluftpumpe führte. Die Verbindungsstelle von Porzellan- und Glasrohr tauchte zur Kühlung in ein Becherglas mit kaltem Wasser Das mit der Luftpumpe abgesaugte Gas wurde mit dem Abflusswasser in eine dreifach tubulierte Woulffsche Flasche geleitet. Ein durch den zweiten Hals bis auf den Boden reichendes Glasrohr diente zum Abfluss des Wassers und durch den dritten Hals wurde das angesammelte Gas durch eine Trockenflasche mit Schwefelsäure nach dem Schmelzraume gedrückt. Die Einrichtung desselben war folgende: Ein alter Luftpumpenteller hielt in seiner mittleren Durchbohrung die Kohle mit dem Schmelztiegel als den einen Pol der elektrischen Leitung. Zugleich diente diese Durchbohrung für die Zuleitung des Gases. Auf den Teller aufgeschliffen war eine Glasglocke von etwa 25 cm Höhe und einem Durchmesser von 10 cm. In ihrem mittleren höchsten Teile hatte dieselbe einen Tubus, der durch einen Kork verschlossen. war Durch diesen führte ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, welches zum Ableiten des Gases diente, und in einer zweiten Bohrung sass eine Schraubenmutter, deren zugehörige Spindel an ihrem unteren Ende in einer Hülse den anderen Kohlenpol trug. Durch die Schraube wird eine genaue Regulierung der Entfernung der beiden Pole, des Tiegels von der Kohlenspitze ermöglicht. Die Zuleitung des Stromes geschah durch starke Kupferdrähte mit Quecksilberkontakten. Sowohl um die Glasglocke vor zu starker Erhitzung zu schützen, als auch um das intensive

Licht abzuschwächen, welches ein Verfolgen des Schmelzvorganges unmöglich machen würde, wurde der Schmelztiegel noch von einem Mantel von Kobaltglas umgeben, dessen obere Öffnung durch zwei Glimmerplatten bedeckt war. Der obere Kohlenpol ging durch kreisförmige Ausschnitte der Glimmerplatten. Zum Schutze des äusseren Cylinders war dessen obere Wölbung innen mit Asbestpapier belegt.

Soll ein Schmelzversuch mit diesem Apparate vorgenommen werden, so drückt man zunächst so lange Gas durch den Schmelzraum, bis das ausströmende Gas mit blauer Flamme brennt. Das Gas ist vor jedem Versuch quantitativ auf die Anwesenheit von Sauerstoff zu prüfen, da sonst die heftigsten Explosionen entstehen können. Beträgt der Sauerstoffgehalt nur noch 1 bis 2 %, so kann die Schmelzung gefahrlos vorgenommen werden, da ein solches Gasgemisch nicht mehr explosionsfähig ist. Auch das Aussehen der Flamme bietet ein Kriterium für die richtige Zusammensetzung des Gases. Ist noch Sauerstoff vorhanden, so wird sich, ähnlich wie beim Bunsenbrenner, der innere Kegel des noch unverbrannten Gases scharf in der Flamme abzeichnen. Später wird die Flamme länger, und wenn der innere Kegel nicht mehr sichtbar ist, dann ist eine Explosion nicht mehr zu befürchten. Der Kohlenoxydgehalt dieses Gases betrug durchschnittlich über 30 %.

Versuch 6. 15 g reduziertes Eisen wurden gemischt mit MnO und 3 g Russ, das Gemisch zusammengepresst und zur Entfernung jeder Spur Feuchtigkeit stark geglüht. Nach ungefähr 2 Minuten langem Schmelzen im elektrischen Ofen hatte sich eine grössere Metallkugel gebildet, welche im Bruche das Aussehen des Spiegeleisens zeigte.

Analyse. Gelöst: 1,4255 g.
CO_2: 0,2096 g.
Folglich $\%\,C$: 4,01 %.

Versuch 7. 10 g Eisen wurden mit 1,3 g $MnCO_3$ und 1,2 g Russ im Koksofen auf Weissglut erhitzt und die entstandenen kleinen Metallkugeln elektrisch zusammengeschmolzen. Das Produkt war ein Spiegeleisen. Jedenfalls infolge der schnelleren Abkühlung war in der Randzone der Kohlenstoff

zum Teil graphitisch ausgeschieden. Die Analyse des inneren Teils ergab:

Gelöst: 1,7045 g.
Gefunden CO_2: 0,3100 g.
$\%\, C$: 4,96 %.

Die Versuche 6 und 7 zeigen also, dass mit der vorhandenen Einrichtung die Möglichkeit gegeben ist, die kohlenstoffreichste Legierung des Eisens darzustellen.

Versuche mit Kobalt.

In der Litteratur finden sich nur wenig Angaben über Kohlenstoff-Kobaltlegierungen. Nach Versuchen von Jungk[1]) bedingt die Anwesenheit von Kobalt im Rohnickel, dass sich der gelöste Kohlenstoff beim Erkalten als Graphit ausscheidet. Die Graphitblättchen zeichnen sich nach ihm durch besondere Grösse aus.

In Gmelin-Krauts Handbuch findet sich unter Kohlenstoff-Kobalt die Angabe von Thompson[2]), wonach letzterer durch sechsstündiges Glühen von 2 Teilen Kobaltoxyd mit 1 Teil Weinstein im verschlossenen, mit Kohle ausgefütterten Tiegel ein Metall von wismutähnlicher Farbe und ausserordentlicher Härte und Sprödigkeit erhalten hat. Der Kohlenstoffgehalt des Metalles soll 4 % betragen. Der Versuch wurde wiederholt, aber die Analyse des erhaltenen Produktes ergab ein anderes Resultat. Das Gemisch von Kobaltoxyd und Weinstein wurde in einem Kohlentiegel sechs Stunden lang auf helle Rotglut erhitzt. Es resultierte eine graue, bröcklige, zusammengesinterte Metallmasse, die an verschiedenen Stellen Messingfarbe zeigte. Wegen des ungleichförmigen Aussehens sah ich von einer Analyse ab. Um ein gleichförmiges Metallkorn zu erhalten, wurde nun das Produkt im Hempelschen Gasofen mit dem Gebläse 20 Minuten auf Schmelztemperatur des Kobalts erhitzt. Es resultierte ein äusserst hartes Metallkorn von grauer Farbe. Es war unmöglich, das Metall mit

1) Stölzel, Metallurgie (Bolleys Handbuch) II S. 1544.
2) Chem. Centr. 1863, 956.

einem Stahlbohrer zu bohren, besass demnach die Härte des blau angelassenen Stahls.

Analyse. Gelöst: 1,7092 g
CO_2: 0,0237 g
$\%\, C$: 0,44 %.

Bei einem zweiten Versuch dauerte die Erhitzung des Gemisches von Oxyd und Weinstein auf Schmelztemperatur des Kobalts zwei Stunden lang. Das gewonnene Metallkorn hatte dieselben Eigenschaften.

Analyse. Gelöst: 2,8468 g
CO_2: 0,0638 g
$\%\, C$: 0,62 %.

Dass bis jetzt noch keine exakten Kohlenstoffbestimmungen in den dem Eisen nahestehenden Elementen Kobalt und Nickel vorliegen, hat wohl seinen Hauptgrund darin, dass die meisten Methoden der Kohlenstoffbestimmung, welche beim Eisen zum Ziele führen, für Kobalt und Nickel nicht anwendbar sind. Die Methode von Berzelius, das Metall durch Kupferchlorid-Chlorammon in Lösung zu bringen, führte nur sehr unvollkommen zum Ziele, da infolge des geringeren elektrischen Gegensatzes dieser Metalle zu Kupfer die Lösung nur äusserst langsam vor sich ging. Dieselbe war bei einem Versuche mit Kobalt noch nach 30 Stunden keine vollständige. Aus demselben Grunde ist die Lösung in Kupfervitriol nach Ullgren von vornherein als ausgeschlossen zu betrachten. Auch die Verflüchtigung der Metalle im Chlorstrome nach Wöhler kann wegen der Schwerflüchtigkeit der Chloride nicht in Frage kommen. Von den in Fresenius' Handbuch empfohlenen Methoden zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen erwies sich schliesslich als einzig anwendbare die Methode der elektrischen Lösung von Weyl. Die Lösung wurde mit dem Strome eines Bunsenelementes ausgeführt. Beide Elektroden waren durch eine Pergamentmembran getrennt. Die Anwendung der Methode in der von Weyl angegebenen Form setzt voraus, dass das zu untersuchende Metall in grösseren Stücken vorhanden ist. Es darf nämlich die Berührungsstelle des Metalls mit dem Leitungsdrahte nicht in die Salzsäure tauchen, da

sonst infolge der Ausscheidung des Kohlenstoffs der Strom bald unterbrochen würde. Zum Lösen von kleinen Metallkugeln erwies sich folgende Einrichtung zweckmässig: Ein etwa 5 cm langes Stück Glasrohr wurde an dem einen Ende derart zusammengestaucht, dass sich ein flacher Teller bildete, welcher in der Mitte eine Öffnung zeigte. Dieser Teller diente zum Auflegen des zu lösenden Metallkorns. An der Seite war das Glasrohr unter einem rechten Winkel an einen Glasstab angeschmolzen, der etwa 2 cm von der Verbindungsstelle mit dem Glasrohre rechtwinklig gebogen war und zwar parallel zum Glasrohr. Der Glasstab diente zum Befestigen der Einrichtung an ein Stativ mittelst Klemmschrauben.

Sollte das Metall gelöst werden, so wurde es auf das tellerförmige Ende des Glasrohres gelegt und in das Becherglas mit verdünnter Salzsäure so eingestellt, dass nur etwa ein Dritteil der Metallkugel von der Flüssigkeit benetzt wurde. Die Zuleitung des Stromes erfolgte nun durch einen starken Platindraht, welcher an ein Stativ mittelst Klemmschraube derart befestigt war, dass er die Oberfläche der Metallkugel berührte und genügend viel Spannung besass, dass beim Sinken der Kugel durch Ablösen der Strom nicht unterbrochen wurde. Der zurückbleibende Kohlenstoff wird am bequemsten durch Verbrennung mittelst Chromsäure nach Ullgren bestimmt.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf Kobaltsorten des Handels und zwar ist der Vollständigkeit wegen eine Siliciumbestimmung mit beigefügt.

a) Reinstes Würfelkobalt von der Nickelaktiengesellschaft Fleitmann & Witte, Iserlohn.

	I.	II.		*Si*
Gelöst:	3,3390	3,8886		1,8027
CO_2:	0,0725	0,0760	SiO_2:	0,0122
% *C*:	0,59 %	0,53 %	*Si*:	0,32 %

b) Ein amerikanisches Rohkobalt:

	I.	II.		*Si*
Gelöst:	7,3304 g	5,0120		0,9585
CO_2:	0,2549 g	0,1800	SiO_2:	0,0140
% *C*:	,095 %	0,97 %	% *Si*:	0,68 %.

Beide untersuchten Metallstücke hatten etwa die Härte des Schmiedeeisens und zeigten im Bruche keinen ausgeschiedenen Graphit.

Die folgenden Versuche zur Darstellung von Kohlenstoff-Kobaltlegierungen erstrecken sich zuerst auf die Kohlenstoffaufnahme bei einer den Schmelzpunkt des Metalles nicht beträchtlich übersteigenden Temperatur und dann auf die Aufnahme bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens. Für sämtliche Versuche diente reduziertes Kobalt, erhalten durch Lösen von reinstem Würfelkobalt in Salpetersäure, Glühen des Nitrats und Reduktion des gebildeten Oxydes im Wasserstoffstrom.

Versuch 1. 10 g Kobalt mit 0,4 g Russ gemischt gaben nach einstündigem Erhitzen auf Weissglut im Gasofen mit Gebläse ein graues, sprödes Metallkorn von der Härte des Stahls, welches im Bruche parallele Streifung zeigte.

Analyse. Gelöst: 4,5645 g
CO_2: 0,3120 g
% C: 1,87 %.

Versuch 2. Dasselbe Gemisch wurde während 3 Stunden auf Kobaltschmelzhitze erhalten, die resultierende Metallkugel hatte dieselben Eigenschaften wie die bei Versuch 1 erhaltene.

Analyse. Gelöst: 5,7010 g
CO_2: 0,3925 g
% C: 1,88 %.

Versuch 3. 10 g Kobalt mit 0,6 g Russ 2 Stunden lang geschmolzen gaben eine rötlichgraue Metallkugel. Auf der Bruchfläche war keine Graphitausscheidung zu bemerken, wohl aber ein krystallinisches Gefüge, welches sich durch parallele Streifung zu erkennen gab und zwar nach drei Richtungen, von denen die eine die beiden anderen senkrecht auf einander stehenden unter einem Winkel von 45° schneidet.

Analyse. Gelöst: 6,7680 g
CO_2: 0,6580 g
% C: 2,65 %.

Versuch 4. 10 g Kobalt mit 0,8 g Russ 3 Stunden lang geschmolzen gaben ein ähnliches Produkt wie das beim vorigen

Versuch erhaltene. Die Parallelstruktur ist auch an der Oberfläche der Metallkugel zu bemerken.

Analyse. Gelöst: 4,0508 g
CO_2: 0,4122 g
% C: 2,80 %.

Die eben beschriebenen Versuchsresultate zeigen grosse Ähnlichkeit mit den beim Eisen beobachteten Thatsachen. Bei einer die Schmelztemperatur des Kobalts wenig übersteigenden Hitze entstehen wie beim Eisen Legierungen bis zu etwa 3 % Kohlenstoffgehalt.

Die folgenden Versuche der elektrischen Schmelzung zeigen ein abweichendes Resultat:

Versuch 5. 10 g Kobalt mit 1 g Russ gemischt, wurden zum Cylinder gepresst und etwa 2 Minuten elektrisch geschmolzen. Es resultierte eine dunkelgraue Metallkugel von geringer Härte. Beim Bearbeiten mit dem Hammer zeigte sie in hohem Grade die Neigung, in dünne Lamellen zu spalten. Beim Lösen blieb der Kohlenstoff in äusserst dünnen, glänzend schwarzen Graphitblättchen zurück.

Analyse. Die elektrische Lösung erwies sich wegen der häufigen Unterbrechung des Stromes unzweckmässig, weshalb die Lösung im Druckrohr vorgenommen wurde

Gelöst: 0,9986 g
CO_2: 0,2370 g
% C: 6,47 %.

Versuch 6. 10 g Kobalt wurden mit 2 g Russ geschmolzen. Es resultierten viele kleine Metallkugeln, welche wegen des überschüssigen Kohlenstoffs nicht zusammenschmelzen konnten. Durch Abblasen von demselben befreit, liessen sie sich durch nochmaliges Schmelzen zur Metallkugel vereinigen. Dieselbe hatte das Aussehen und die Eigenschaften wie das bei Versuch 5 erhaltene Produkt.

Analyse. Gelöst: 1,2335 g
CO_2: 0,3824 g
% C: 8,45 %.

Ein kohlenstoffreicheres Produkt konnte unter keinen Umständen erreicht werden, da die Mischung von Kobalt mit

20 % Russ auch bei längerem Erhitzen immer nur äusserst kleine Metallkugeln lieferte, welche durch den überschüssigen Kohlenstoff am Zusammenschmelzen gehindert wurden. Es muss also die Kobaltkohlenstofflegierung mit einem Kohlenstoffgehalte von 8,5 % als die kohlenstoffreichste Legierung des Kobalts angesehen werden.

Versuche mit Nickel.

Die Angaben über Kohlenstoffnickel sind in der Litteratur zahlreicher, als es beim Kobalt der Fall ist. In Gmelin-Krauts Handbuch findet sich die Angabe von Berthier und Erdmann, wonach Kohlenstoffnickel bei der Reduktion des Nickeloxyduls mit Kohle entsteht. Ferner nimmt Nickel nach Döbereiner beim Schmelzen auf Kohle vor dem Knallgasgebläse Kohlenstoff auf und wird dadurch spröde.

Nickelgraphit nennen Ross und Irving[1]) das Produkt, welches sie bei der Reduktion von Nickeloxydul mit Kohle erhalten haben.

Unbestimmter ist die Angabe über ein Kohlenstoffnickel, welches sich beim Glühen des Cyannickels bilden soll. Da es sehr wahrscheinlich war, dass die Cyanverbindungen beim Glühen die höchste Kohlungsstufe des betreffenden Metalles geben würden, so wurde zunächst dieser Versuch wiederholt. Ich stellte mir Cyannickel dar durch Lösen von Nickeloxydhydrat in verdünnter Essigsäure und Fällen der Lösung mit Cyanwasserstoffsäure. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen getrocknet und im Tiegel langsam unter Luftabschluss erhitzt. Unter schwachem Verpuffen trat hierbei Zersetzung ein und es resultierte ein schwarzes, äusserst feines Pulver. Aus dieser Masse konnte durch starkes Erhitzen unter keinen Umständen ein Metallkorn erhalten werden, trotzdem der überschüssige Kohlenstoff abgeschlämmt und das rückständige Pulver mit Flussspat gemischt lange Zeit auf Schmelztemperatur des Nickels gehalten wurde. Wenn das Produkt nun eine Verbindung von Nickel mit Kohlenstoff darstellt, so ist dasselbe hiernach jedenfalls nicht als Legierung zu bezeichnen, kommt

1) Ann. Phil. 18, 62 und 149.

also nicht in das Bereich unserer Untersuchung. Ebensowenig kann der von Gautier und Hallopeau[1]) erwähnte Nickelkohlenstoff berücksichtigt werden, da auch dieser nicht den Charakter einer Legierung besitzt.

Von einer Wiederholung der Versuche, die zu den anderen oben erwähnten Nickelkohlenstofflegierungen führten, wurde abgesehen, da sie im wesentlichen mit den später anzustellenden Versuchen übereinstimmen, und da keine quantitativen Bestimmungen über den Kohlenstoffgehalt der betreffenden Legierungen vorliegen.

Was die Kohlenstoffbestimmung im Nickel anbelangt, so wurde schon erwähnt, dass von den beim Eisen gebräuchlichen Methoden nur die Methode der elektrischen Lösung nach Weyl anwendbar ist. In der Litteratur finden sich nur in Stölzels Metallurgie, Bolleys Handbuch, einige Angaben über Kohlenstoffgehalte von Nickelsorten des Handels. Nirgends aber giebt es eine Angabe über die zur Kohlenstoffbestimmung angewandte Methode. Nach der oben angegebenen Methode wurden folgende Nickelsorten untersucht:

1. Reinstes Würfelnickel von der Nickelaktiengesellschaft Fleitmann & Witte, Iserlohn:

	I.	II.		*Si*
Gelöst:	4,2624 g	4,9788 g		4,9788 g
CO_2:	0,0784 g	0,0946 g	SiO_2:	0,0160 g
% *C*:	0,50 %	0,52 %	% *Si*:	0,15 %.

2. Amerikanisches Rohnickel aus Philadelphia:

	I.	II.		*Si*
Gelöst:	5,8866 g	6,5480 g		5,8866 g
CO_2:	0,2717 g	0,3233 g	SiO_2:	0,1060 g
% *C*:	1,26 %	1,34 %	% *Si*:	0,84 %.

Die Versuche zur Darstellung von Nickelkohlenstofflegierungen erstrecken sich wiederum zuerst auf die Kohlenstoffaufnahme des Metalls bei seiner Schmelztemperatur oder wenig höher und dann bei der Hitze des elektrischen Flammenbogens. Als Ausgangsmaterial diente das oben untersuchte reinste

1) Compt. rend. 108, 1111—1113.

Würfelnickel, welches durch Lösen in Salpetersäure, Glühen und Reduzieren im Wasserstoffstrome in Metallpulver übergeführt wurde.

Versuch 1. 10 g Nickel mit 0,5 g Russ gemischt gaben nach zweistündigem Erhitzen im Koksofen eine grosse Anzahl kleiner Metallkugeln. Nach dem Abblasen des überschüssigen Kohlenstoffs konnte aus diesen durch Zusammenschmelzen ein grösseres Metallstück erhalten werden. Die Farbe der Bruchfläche war graphitähnlich und völlig gleichmässig. Das Metall war so weich und zähe, dass es mit dem Meisel ähnlich wie Blei zerschnitten werden konnte. Vielleicht dürfte das so erhaltene Metall dem von Ross und Irving mit Nickelgraphit bezeichneten Produkte entsprechen. Die Analyse wurde im Druckrohr vorgenommen.

Gelöst: 2,5986 g
CO_2: 0,1630 g
% C: 1,71 %

Versuch 2. 10 g Nickel mit 0,8 g Russ 3 Stunden lang im Koksofen mit Gebläse auf höchste Weissglut erhitzt, lieferten wiederum zahlreiche kleine Metallkugeln, welche für sich zusammengeschmolzen eine Metallkugel gaben, die dem in Versuch 1 erhaltenen Produkte äusserlich völlig gleich sah.

Analyse. Gelöst: 4,7228 g
CO_2: 0,3710 g
% C: 2,14 %

Ein bemerkenswerter Unterschied zeigt sich zwischen den bis jetzt erhaltenen Kohlenstoffnickellegierungen und den Kohlenstoffkobaltlegierungen von annähernd demselben Kohlenstoffgehalte. Während bei Kobalt ein äusserst hartes Metall mit krystallinischer Struktur entstand, sind die Nickellegierungen sehr weich, ohne Krystallstruktur, ähnlich dem durch elektrische Schmelzung erhaltenen Kohlenstoffkobalt, und unterscheiden sich äusserlich nicht von dem in den folgenden Versuchen durch elektrische Schmelzung erhaltenen Kohlenstoffnickel.

Versuch 3. 20 g Nickel wurden mit 2,5 g Russ zusammengepresst und 10 Minuten lang im Flammenbogen erhitzt.

Die erhaltene Metallkugel spaltete beim Zerschlagen in dünne Blätter, doch war es auch mit bewaffnetem Auge unmöglich, den graphitischen Kohlenstoff als solchen von dem Metalle zu unterscheiden.

Die Analyse im Druckrohr ergab:

Gelöst: 0,8310 g
CO_2: 0,1400 g
% C: 4,69 %

Versuch 4. 20 g. Nickel mit 4 g Russ gemischt liessen sich nur zu kleinen Metalltropfen schmelzen. Erst durch wiederholtes Abblasen des Kohlenstoffs und Schmelzen konnte hieraus ein grösseres Metallkorn erhalten werden.

Analyse. Gelöst: 0,6120 g
CO_2: 0,1404 g
% C: 6,25 %

Aus den Versuchen geht hervor, dass das Nickel ebenfalls grosse Neigung besitzt, im geschmolzenen Zustande Kohlenstoff aufzunehmen. Während aber bei Eisen und Kobalt ein grosser Teil des Kohlenstoffs in dem erkalteten Metalle im chemisch gebundenen Zustande verbleibt, ist der von Nickel gelöste Kohlenstoff fast nur als graphitischer Kohlenstoff vorhanden. Als die höchste Kohlungsstufe des Nickels muss die Legierung mit etwa 6,25 % Kohlenstoff angesehen werden.

Versuche mit Platin.

Dass sich Kohlenstoff mit Platin verbinden müsse, ist schon längst als feststehende Thatsache angenommen worden, wenn es auch noch nicht gelungen ist, ein zweifellos homogenes Kohlenstoffplatin darzustellen. Nach Boussingault[1]) entsteht beim Schmelzen mit Kohlepulver durch Aufnahme von Silicium nur Siliciumplatin, nicht aber Kohlenstoffplatin. Berzelius fügt zu dieser Angabe hinzu, dass es doch ein Kohlenstoffplatin geben müsse, was daraus hervorginge, dass Platingefässe in der Weingeistflamme erhitzt, brüchig werden. Da dieselbe Erscheinung eintritt beim Glühen in der leuchten-

1) Berzelius, Chemie, Bd. III, S. 229.

den Spitze des Bunsenbrenners, so versuchte ich zunächst durch mehrstündiges Glühen eines dünnen Platinblechs die Gewichtszunahme zu bestimmen. 1,2180 g Platinblech wurden 6 Stunden lang in einer leuchtenden Gasflamme geglüht. Nach dieser Zeit hatte das Blech eine rauhe Oberfläche angenommen und das Metall war brüchig geworden, aber eine Gewichtszunahme liess sich mit der Wage nicht nachweisen.

Ich versuchte nun die Kohlung des Metalles im geschmolzenen Zustande. Um das Platin in einer mit Kohlenstoff mischbaren Form zu erhalten, stellte ich mir Platinschwamm dar, durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid mit Chlorammon und Glühen des gebildeten Ammoniumdoppelsalzes im Rosetiegel. Das zurückbleibende Platin lässt sich leicht durch Reiben in ein Pulver verwandeln.

Versuch 1. 6 g Platin wurden mit 0,2 g Russ gemischt, zum Cylinder gepresst und im elektrischen Ofen geschmolzen. Nach etwa 5 Minuten war ein genügend grosses Metallkorn entstanden. Dem äusseren Aussehen nach unterschied es sich nicht von reinem Platin. Beim Zerschlagen im Stahlmörser jedoch erwies sich das Metall äusserst spröde. Die Bruchfläche sah dunkler aus als reines Platin und beim Zerschlagen spaltete das Metall in dünne Lamellen.

Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs bot erhebliche Schwierigkeiten dar. Sie war die Ursache zu der im Anfang mitgeteilten Methode. Es zeigte sich, dass keine der Methoden zu brauchen war, die beim Eisen zum Ziele führen. Ich versuchte zunächst, das in dünne Blättchen zerkleinerte Metall im Porzellanrohr im Sauerstoffstrom auf Weissglut zu erhitzen, um auf diese Weise den Kohlenstoff zu verbrennen und elementaranalytisch zu bestimmen. Bei einem direkten Versuche zeigte sich jedoch selbst nach einstündigem Erhitzen noch keine Gewichtszunahme im Liebigschen Apparat. Auch das Verflüchtigen des Platins im Chlorstrome führte zu keinem Resultat, obgleich nach Schützenberger[1]) Platinchlorid durch Erhitzen von Platinschwamm im trockenen Chlorstrome auf 240—250° entsteht.

---

1) Ann. chim. phys. [4.] 21, 351.

Möglichst zerkleinertes Platin gab sowohl bei dieser Temperatur, als auch bei höher liegenden nur Spuren von Platinchlorid, welcher sich als leichter Anflug an den Wänden des Rohres erkennen liess. Auch die Einwirkung von wässrigem Chlor auf Platin[1]) ist so gering, dass sie selbst nach mehreren Tagen kaum bemerkt werden kann. Zerlegt man Salzsäure durch den elektrischen Strom, so verbindet sich nur sehr wenig oder gar kein Chlor mit dem als Elektrode dienenden Platin, so dass also auch die elektrische Lösung nicht zu einer Kohlenstoffbestimmung führt.

Ich versuchte nun eine Kohlenstoffbestimmung in der Weise auszuführen, dass das zu untersuchende Platin zuerst unter Ausschluss der Luft, in einer Wasserstoffatmosphäre, mit einem Metall legiert wurde, welches sich im Chlorstrome abdestillieren liess. Es lag die Vermutung nahe, dass das zurückbleibende Platin in so feiner Verteilung erhalten würde, dass eine Bestimmung des Kohlenstoffs durch Verbrennung im Sauerstoffstrome möglich wäre. Aber auch diese Versuche, bei denen das Platin in Zink gelöst wurde, führten zu keinem befriedigenden Resultate, da bei der Behandlung im Chlorstrome eine krystallisierte Zinkplatinlegierung zurückbleibt.

Ausgehend von dem Gedanken, dass es möglich sein müsse, bei der Lösung kohlenstoffhaltigen Platins in Königswasser etwa gebildete Kohlensäure von anderen bei der Lösung sich entwickelnden Gasen zu trennen, versuchte ich nun, eine Kohlenstoffbestimmung in folgendem Apparate zu bewirken. Auf einen Kolben von etwa 200 cc Inhalt ist luftdicht aufgeschliffen ein Kühler, der anderseitig mit einer Woulffschen Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure verbunden ist. Hierauf folgt ein Turm mit Antimonstücken und dann ein Verbrennungsrohr von etwa 25 cm Länge, welches eine Silber- und eine Kupferspirale enthält. Endlich bilden ein Chlorcalciumrohr und der Liebigsche Kaliapparat mit Kaliröhrchen den Schluss des Apparates.

Das Lösen des Platins findet im Kochkolben mit Königswasser statt. Die sich entwickelnden Gase, welche aus Chlor-

1) Gmelin-Krauts Handb. III, 1081.

wasserstoff, Chlor, Stickstoffsauerstoffverbindungen, Nitrosylchlorid und Kohlensäure bestehen können, werden durch die Schwefelsäure der Woulffschen Flasche von Wasserdampf und einem grossen Teil der salpetrigen Säure befreit. Der Turm mit Antimonstücken dient zur Entfernung von Cl und $NOCl$. Die letzten Spuren von Chlor werden durch die glühende Silberspirale zurückgehalten, während die Stickstoffsauerstoffverbindungen durch die Kupferspirale zu Stickstoff reduziert werden. Zur Absorption des Chlorwasserstoffgases war die Füllung des Chlorcalciumrohres mit Bleisuperoxyd geschüttelt worden. Mehrfache Versuche mit reinem Platin haben gezeigt, dass bei einstündiger Erhitzung des Kolbens, wobei etwa 0,4 — 0,5 g Platin gelöst wurden, die Zunahme des Liebigschen Apparates 0,01 — 0,03 g betrug, dass also eine vollständige Absorption der in Kalilauge löslichen Gase nicht erreicht werden konnte und zwar liess sich nachweisen, dass nur die Absorption des Chlorwasserstoffs eine unvollständige war. Da ausserdem zur Erzielung einer genauen Analyse die Lösung von mindestens 1 g Platin hätte erfolgen müssen, so wäre eine mehrmalige Erneuerung der Säure und damit Unterbrechung des Versuchs nötig gewesen.

Der Grund, weswegen Platin zu seiner Lösung eine unverhältnismässig grosse Menge von Königswasser braucht, liegt jedenfalls darin, dass bei der zur Lösung des Platins nötigen Temperatur der grösste Teil des nascierenden Chlors unbenutzt entweicht. Diese Erwägung legte den Gedanken nahe, die Lösung unter Druck vorzunehmen. Der Versuch gelang und es zeigte sich, dass sich reines Platin in der theoretisch berechneten Menge Königswasser löste, wenn es 1—2 Stunden lang im Druckrohr auf etwa 135° C. erhitzt wurde:

$$Pt + 6HCl + 2HNO_3 = H_2PtCl_6 + 3H_2O + N_2O_3.$$

Weitere Versuche ergaben, dass man in allen Fällen eine klare Lösung erhält, wenn zur Lösung von 1 g Platin 4 g konzentrierte HCl und 1,5 g konzentrierte HNO_3 angewendet werden. Die Methode einer quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs sowohl im Platin als auch in anderen Metallen

ergab sich aus dem vorigen von selbst und ist schon ausführlich beschrieben worden.

Folgendes ist der Gang der Analyse des durch Versuch 1 erhaltenen Kohlenstoffplatins.

Gelöst im Rohr: 1,0880 g. Nach zweistündigem Erhitzen mit 3 g konzentrierter Salzsäure und 2 g konzentrierter Salpetersäure auf 130° hatte sich alles Platin gelöst. Im Druckrohre befand sich ein beträchtlicher Rückstand von graphitischem Kohlenstoff in glänzend schwarzen Blättchen. Die Gase wurden, wie früher beschrieben, im Nitrometergefäss aufgefangen, mit wenig Wasser und Quecksilber geschüttelt und ihr Volumen in der Hempelschen Gasbürette gemessen. Es betrug 78,2 ccm. Die Bestimmung der Kohlensäure erfolgte durch Absorption mit der Kalipipette. Das Volumen des Gases betrug nun 76,8 ccm; es waren also 1,4 ccm Kohlensäure vorhanden, gemessen bei 18° C und 753 mm. Der Gasrest war noch auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen zu prüfen. Durch Zugabe von Sauerstoff wurde das vorhandene Stickoxyd in Dioxyd übergeführt und letzteres durch Absorption mittelst Kalilauge entfernt. Das Volumen betrug 35,3 ccm. Nach nochmaliger Zugabe von 35,8 ccm Sauerstoff und Absorption mit Kalilauge war das Volumen des Gases 71,0 ccm. Es war also alles Stickoxyd entfernt und Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden. Nach Zugabe von 20,5 ccm Wasserstoff wurde das Gasgemisch in der Explosionspipette entzündet. Das Volumen betrug nun noch 60,2 ccm, es sind also 31,3 ccm verschwunden. Da 20,5 ccm Wasserstoff zur Bildung von Wasser 10,25 ccm Sauerstoff brauchen, so kommen 30,75 ccm der Kontraktion auf Rechnung des zugemischten Wasserstoffs. Nach Überführung des Gases in die Kalipipette ist keine Volumenverminderung zu bemerken, es hat sich also bei der Explosion keine Kohlensäure gebildet, was die Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen im ursprünglichen Gas beweist.

1,4 cc CO_2 bei 18° und 753 mm = 0,0018 g CO_2.
Die Verbrennung des Rückstandes ergab = 0,0245 g CO_2
0,0263 g CO_2.

Folglich enthält das Platin: 0,66 % *C*.

Versuch 2. 9 g Platinschwamm mit 0,7 g Russ gemischt gaben nach 10 Minuten langem Schmelzen nur äusserst kleine Metallkugeln. Der grosse Überschuss des Kohlenstoffs wurde mechanisch entfernt und dann nochmals 10 Minuten lang geschmolzen. Es bildeten sich nur schwierig zur Analyse verwendbare grössere Metallkugeln. Dieselben zeigten beim Zerschlagen einen blättrigen Bruch.

Analyse. Gelöst: 1,0237 g
CO_2 aus Rückstand: 0,0440 g
CO_2 im Gas: 0,0013 g
CO_2: 0,0453 g
Folglich % C: 1,20 %.

Aus den Versuchen geht hervor, dass das Platin wohl befähigt ist, sich mit Kohlenstoff zu legieren, und zwar kann der Kohlenstoffgehalt bis zu 1,2 % steigen. Das Metall verliert dadurch seine Duktilität, es wird spröde und brüchig. Der Kohlenstoff ist in der graphitischen Modifikation vorhanden.

Versuche mit Kupfer.

Unter Kohlenstoff-Kupfer findet sich in Gmelin-Krauts Handbuch nur die Angabe von Karsten, wonach dasselbe entsteht durch mehrstündiges Glühen von mit Kienruss geschichtetem Kupferblech, worauf die Hitze bis zum Schmelzen gesteigert wird. Nach Karsten nimmt Kupfer höchstens 0,2 % *C* auf, besitzt dann eine blassgelbrote Farbe und zeigt auf der Oberfläche gestricktes Gefüge. Beim Schmelzen an der Luft verliert es seinen Kohlenstoff. Da nicht angegeben ist, in welcher Weise Karsten die Kohlenstoffbestimmung ausgeführt hat, und mir die Orginalabhandlung nicht zu Gebote stand, vermag ich nicht anzugeben, worin die bei den später angegebenen Analysenresultaten von mir erhaltenen Verschiedenheiten von Karstens Angaben ihren Grund haben.

Zu den Versuchen verwendete ich Kupferpulver, welches aus dem Oxyd durch Reduktion mit Wasserstoff erhalten war.

Versuch 1. 10 g Kupfer mit 0,4 g Russ gemischt, wurden 1 Stunde lang auf Weissglut erhitzt. Die Masse war nur

unvollständig zusammengeschmolzen und bestand aus zahlreichen kleineren und grösseren Metallpartien mit zwischengelagertem Kohlenstoff. Die Oberfläche des Metalles zeigte die von Karsten bemerkte sog. gestrickte Struktur.

Zur Kohlenstoffbestimmung kann die Wöhlersche Chlormethode dienen. Man führt das Metall durch Erhitzen im luftfreien Chlorstrome in das Chlorid über, löst dieses in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, falls sich etwas Chlorür gebildet hat, sammelt den rückständigen Kohlenstoff auf einem Asbestfilter und verbrennt mit Chromsäuremischung. Mehrere auf diese Weise angestellte Versuche liesen nach dem Lösen keinen sichtbaren Rückstand erkennen. Da es sehr schwierig ist, ein völlig luftfreies Chlor darzustellen, bei welchem jede Verbrennung von Kohlenstoff ausgeschlossen ist, so versuchte ich noch, eine Kohlenstoffbestimmung mit elektrischer Lösung des Kupfers auszuführen. Man erreicht leicht durch Veränderung der Entfernung der beiden Elektroden, dass sich nur das Chlorid bildet.

Analysen.	Gelöst:	a) 4,4852 g	b) 3,6320 g
	CO_2:	0,0047 g	0,0027 g
	% C:	0,02 %	0,02 %.

Um zu sehen, ob eine beträchtlichere Lösung von Kohlenstoff bei lang anhaltendem Schmelzen von Kupfer mit Russ stattfindet, erhitzte ich in einem neuen Versuche 10 g reduziertes Kupfer mit 0,3 g Russ 5 Stunden lang auf Eisenschmelzhitze. Das resultierende Metall, welches sehr schön die Oberflächenstreifung zeigte, unterschied sich in seinen Eigenschaften nicht vom gewöhnlichen Kupfer.

Analyse.	Gelöst:	2,4670 g
	CO_2:	0,0027 g
	% C:	0,03 %.

Die Kohlenstoffaufnahme ist also auch bei sehr langem Schmelzen von Kupfer mit Kohle keine nennenswerte. Da vielmehr alle gefundenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen der benutzten Methode liegen, so wird es zweifelhaft, ob die erhaltenen Produkte überhaupt Kohlenstoffkupferlegierungen darstellen. Der Grund für die von Karsten gefundenen ab-

weichenden Resultate, glaube ich, ist nur in einer ungenauen analytischen Methode zu suchen.

Versuche mit Silber.

Nächst dem Eisen ist Silber dasjenige Metall, über dessen Kohlenstoffverbindungen die bestimmtesten Angaben vorliegen. In den Handbüchern der Chemie finden sich folgende Verbindungen angegeben.

1. Ag_4C, erhalten von Gay-Lussac durch $^3/_4$stündiges Schmelzen von Silber mit Kienruss.[1])
2. Ag_2C, von Gerhardt und Cahours erkannt als Rückstand beim Glühen des cuminsauren Silbers in offenen Gefässen.[2])
3. Ag_2C_2 setzt sich nach Berzelius bei längerem Erhitzen von wässrigem brenztraubensaurem Silber im Wasserbade unter Kohlensäureentwickelung als graues Pulver ab, welches durch Polieren Metallglanz annimmt.[3])
4. Die Angabe von Liebig und Redtenbacher[4]), wonach ein Kohlenstoffsilber beim heftigen Glühen des Silbercyanürs bleibt, ist schon von Thaulow[5]) widerlegt worden, welcher den Rückstand als Paracyansilber erkannte.
5. Nach Regnault bleibt graues metallisches Kohlenstoffsilber beim Erhitzen des maleïnsauren Silbers bis zum Verzischen zurück.[6])

Ich versuchte zunächst, die angegebenen Kohlenstoffsilberverbindungen darzustellen, um eine genaue Bestimmung ihrer Kohlenstoffgehalte auszuführen, da sämtliche der berechneten Formeln nur indirekt aus dem Glühverlust hergeleitet worden sind.

Der Versuch von Gay-Lussac, welcher sich auf direkte Lösung von Kohlenstoff in geschmolzenem Silber bezieht, wurde

---

1) Ann. Chim. Phys. 58, 223.
2) Ann. Pharm. 19, 153.
3) Pogg. Ann. 36, 28.
4) Ann. Pharm. 38, 129.
5) J. pr. Ch. 31, 220; Berz. Jahrb. 23, 218.
6) Ann. Pharm. 19, 153.

zunächst nicht wiederholt, da die später anzustellenden Versuche auf demselben Prinzip beruhen.

Um die von Gerhardt und Cahours angegebene Verbindung Ag_2C zu erhalten, stellte ich mir Cuminsäure dar durch Oxydation von käuflichem Cuminol mit Kaliumpermanganat[1]). Durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz als weissen flockigen Niederschlag. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Veraschung des Salzes im Porzellantiegel ergab ein Metall, welches sich äusserlich nicht von reinem Silber unterschied. Es löste sich ohne Rückstand in verdünnter Salpetersäure. Hat man jedoch die Temperatur anfangs zu schnell gesteigert, so schmilzt das Salz teilweise und die Verbrennung geht viel langsamer vor sich, da oberflächlich ausgeschiedenes Silber den Luftzutritt hemmt.

In einem Porzellantiegel wurden nach und nach 1,5900 g des Silbersalzes bei mangelndem Luftzutritt verascht, bis keine Gase mehr auftraten. Der von ausgeschiedenem Kohlenstoff schwarz gefärbte Rückstand liess sich im Kohletiegel stark erhitzt schmelzen zu einer Metallkugel vom Aussehen des reinen Silbers. Nach dem Lösen mit verdünnter Salpetersäure blieb kein Rückstand von Kohle. Kohlenstoff konnte auch nicht direkt durch Verbrennung beim Schmelzen des Metalles im Sauerstoffstrome nachgewiesen werden. Die Behauptung, wonach beim Veraschen von cuminsaurem Silber ein Silberkohlenstoff von der Formel Ag_2C zurückbleiben soll, erscheint somit ungerechtfertigt.

Ag_2C_2 (Berzelius): Ich stellte mir Brenztraubensäure dar durch trockene Destillation von Weinsäure mit saurem Kaliumsulfat. Das Destillat wurde fraktioniert und der bei 130—140 ° C. übergehende Teil für sich aufgefangen, mit Wasser verdünnt und kalt mit feuchtem Silberoxyd gefällt. Nach dem Aufkochen und Abfiltrieren schieden sich im Filtrat weisse Kristallblättchen von brenztraubensaurem Silber aus. Dieselben wurden abfiltriert, in heissem Wasser gelöst und

1) R. Meyer, Ann. 219, 244.

auf dem Wasserbade erhitzt. Da sich nach sechsstündigem Erhitzen die Flüssigkeit zwar tief gelb gefärbt, ein Niederschlag sich aber noch nicht gebildet hatte, so erhitzte ich die Lösung zum Sieden, und alsbald schied sich reichlich ein grauer Niederschlag aus. Dieser wurde nun nach der Angabe von Berzelius abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen, mit kohlensaurem Ammoniak gekocht, abfiltriert, mit heissem Wasser und mit Alkohol gewaschen und endlich 1 Stunde bei 105 ° getrocknet bis zum konstanten Gewicht. Das Produkt besass eine graue Farbe, nahm durch Polieren Metallglanz an und befand sich in so feiner Verteilung, dass es nur schwierig abfiltriert werden konnte.

Die Kohlenstoffbestimmung lässt sich bei Silber bequem in der Weise ausführen, dass man die Substanz im schwerschmelzbaren Rohr im Sauerstoffstrome zum Schmelzen erhitzt. Da das Silber grosse Neigung besitzt, im geschmolzenen Zustande Sauerstoff zu absorbieren, so ist damit die Möglichkeit zu einer vollständigen Oxydation des Kohlenstoffs gegeben. Das Verbrennungsrohr wurde mit einer Gebläseflamme erhitzt, und um ein Aufblasen zu vermeiden, war es an der Erhitzungsstelle mit Drahtnetz umwickelt. Die Verbrennungsgase passierten ein Chlorcalciumrohr und darauf den Liebigschen Kaliapparat mit Kaliröhrchen:

		I.	
Analyse.	Abgewogen im Schiffchen:	1,0826 g	1,3615 g
	Verlust nach dem Glühen:	0,0028 g	0,0038 g
	Zunahme des $CaCl_2$ rohres:	0,0030 g	0,0040 g
	Zunahme des Kaliapparates:	0,0005 g	0,0010 g.

Im Schiffchen befand sich nach dem Glühen ein geschmolzenes Metallkorn, welches an seiner zerrissenen, blasigen Oberfläche, sowie an umhergeschleuderten Silberteilchen das Spratzen des Silbers erkennen liess. Es war also Sauerstoff von dem geschmolzenen Metall absorbiert worden, so dass etwa vorhandener Kohlenstoff ohne Zweifel oxydiert worden wäre. Die Übereinstimmung zwischen der Abnahme des Schiffchens und der Zunahme des Chlorcalciumrohres beweist, dass von dem molekularen Silber Feuchtigkeit hartnäckig zurückgehalten wird, jedenfalls aber bei 105° nicht vollständig

abgegeben wird. Dieselbe Bemerkung wurde gemacht beim Trocknen des aus Chlorsilber mittelst Zink reduzierten Silbers. Ein direkter Versuch zeigte, dass 9,062 g der 3 Stunden lang im Luftbade bei 105° getrockneten Substanz nach dem Glühen im Porzellantiegel noch eine Abnahme von 0,041 g ergaben. Da Berzelius das für Kohlenstoffsilber gehaltene Produkt nur bei 100° getrocknet hatte, wie in der bezüglichen Anmerkung[1]) angegeben ist, so dürfte der Glühverlust seinen Grund nur in einem beträchtlichen Feuchtigkeitsgehalte der Substanz haben. Auch aus der Zunahme der Kohlensäure-Absorptionsapparate kann nicht geschlossen werden, dass das vorliegende Produkt ein Kohlenstoffsilber sei, da der berechnete Kohlenstoffgehalt von 0,01 resp. 0,02 % ein zu geringfügiger ist und innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegt, jedenfalls aber gegenüber der Angabe von Berzelius von 10 % C nicht in Betracht zu ziehen ist.

Ein ähnliches Resultat ergab der Versuch, das von Regnault erhaltene Ag_2C_2 darzustellen. Da die von Regnault als Maleïnsäure angesprochene, damals unter dem Namen Equisetsäure bekannte Säure nach späteren Untersuchungen[2]) als identisch mit Aconitsäure erkannt wurde, stellte ich mir zunächst diese Säure dar durch vierstündiges Erhitzen von Zitronensäure mit starker Schwefelsäure am Rückflusskühler. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle wurden durch ein Asbestfilter abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure gewaschen. Nach zweistündigem Trocknen bei 100° waren die Kristalle frei von Chlorwasserstoff. Nach dem Lösen in Wasser und Neutralisieren der Säure mit Ammoniak erhält man durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz als weissen, flockigen Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, gewaschen und bei 110° getrocknet.

Bei der Erhitzung im Porzellantiegel trat Verbrennung unter schwachem Verpuffen ein und es blieb ein von ausgeschiedenem Kohlenstoff schwarz gefärbter Rückstand, der beim Erhitzen im schräg liegenden Tiegel mit Leichtigkeit

1) Pogg, Ann. 36, 28.
2) Baup, Ann. Chem. Pharm. 29, 169; 77, 293.

allen Kohlenstoff verlor und reines Silber hinterliess. Auch wenn man das Salz im bedeckten Porzellantiegel erhitzt, resultiert ein schwarzer Rückstand, welcher beim Erhitzen bei Zutritt von Luft unter starkem Erglimmen allen Kohlenstoff verliert und reines Silber zurücklässt. Nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure blieb in keinem Falle ein Rückstand von „netzförmiger Kohle." Die Verbrennung im Sauerstoffstrome ergab die völlige Abwesenheit von Kohlenstoff. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass der von Regnault beobachtete Kohlenstoffgehalt des Rückstandes seinen Grund darin hatte, dass oberflächlich ausgeschiedenes Silber den weiteren Luftzutritt hemmte, so dass nur Verkohlung stattfinden konnte. Die entstandene Masse dürfte sonach nur ein mechanisches Gemisch von Silber und Kohlenstoff gewesen sein.

Die in der Litteratur befindliche Angabe des von Gay-Lussac dargestellten Silberkohlenstoffs stützt sich auf folgende Stelle in Gay-Lussacs Abhandlung über Silbertitration:

„J'ai cherché à reconnaître la présence du mercure dans l'argent, en en chauffant un gramme au feu de moufle dans un petit creuset, avec du noir de fumée, pour éviter la vaporisation de l'argent; mais j'ai été bien trompé dans mon attente; après trois quarts d'heure de feu, le poids de l'argent s'est trouvé accru d'une quantité très sensible. Dans une expérience, l'excès de poids s'est élevé à plus de 30 milligrammes."

Man hat geschlossen, dass nur Kohlenstoff gelöst werden konnte, und hat aus obiger Gewichtszunahme für den gebildeten Silberkohlenstoff die Formel Ag_4C berechnet.

Sollte die vom Silber aufgenommene Substanz Kohlenstoff sein, so musste metallisches Silber mit Russ bei Luftabschluss zum Schmelzen erhitzt unter allen Umständen ein Kohlenstoffsilber geben.

Versuch: Fein verteiltes Silber, erhalten durch Reduktion von Chlorsilber mittelst Zink, wurde mit 5 % Russ gemischt, zusammengepresst und 20 Minuten lang im Gasofen auf Silberschmelzhitze erhitzt. Es resultierte ein lockeres Gemisch von äusserst kleinen Metallkugeln mit Russ. Dasselbe wurde nochmals mit dem gleichen Gewicht Silber vermischt und 1 Stunde auf helle Rotglut erhitzt. Die Masse war noch nicht zusammen-

geschmolzen. Es wurde nun noch soviel Silber zugemischt, dass der Kohlenstoffgehalt der Masse nur noch 1,5 % betrug. Nach zweistündigem Erhitzen, wobei zuletzt die Temperatur auf Weissglut gesteigert wurde, befanden sich im Tiegel mehrere grössere Metallkugeln vom Aussehen des reinen Silbers. Beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure hinterliessen dieselben keinen Rückstand von Kohlenstoff.

Analyse.	I.	II.
Substanz:	2,3542	3,1425
Zunahme der Kaliapp.:	0,0022	0,0040
% C:	0,026 %	0,04 %.

Es folgt aus den Versuchen, dass das Silber keine Neigung besitzt, Kohlenstofflegierungen zu bilden, und zwar weder beim Veraschen kohlenstoffreicher organischer Silbersalze, noch durch längeres Schmelzen von Silber bei Gegenwart von Russ.

Die von Gay-Lussac gefundene Zunahme von 30 mmg auf 1 g Silber dürfte ihre Erklärung darin finden, dass die zu Cupellationen verwendeten Tiegel meist aus Knochenasche hergestellt werden, so dass in diesem Falle wegen der gleichzeitigen Gegenwart von Kieselsäure und Kohle eine Phosphoraufnahme unvermeidlich gewesen wäre.

Versuche mit Gold.

Angaben über Kohlenstoffgoldlegierungen finden sich nicht in der Litteratur.

Versuch. Fein verteiltes Gold wurde erhalten durch Fällen einer Chlorgoldlösung mit Schwefeldioxyd. Erhitzte man das Goldpulver, welches mit 1 % Russ gemischt war, im Gasofen mit Gebläse 2 Stunden lang auf Weissglut, so resultierten zahlreiche winzige Metallkugeln. Es wurde nun ein Teil des Kohlenstoffs mechanisch entfernt und abermals 2 Stunden lang auf Schmelztemperatur des Goldes erhitzt. Die entstandenen Metallkugeln waren noch so klein, dass sie für die Analyse nicht verwendet werden konnten. Durch abermaliges Schmelzen dieser Kugeln für sich in einer Bettung von Russ gelang es, ein grösseres Metallkorn darzustellen. Die Farbe desselben unterschied sich nicht wesentlich von der des reinen Goldes.

Beim Bearbeiten mit dem Hammer jedoch wurde das Metall rissig, es war also die Geschmeidigkeit des reinen Goldes verloren gegangen. Die Bruchfläche verriet nichts Auffälliges. Die Kohlenstoffbestimmung kann nur im Druckrohr ausgeführt werden. Es blieb ein geringer Rückstand von amorpher Kohle.

Gelöst: 1,2516 g
CO_2 im Rückstand: 0,0130 g
CO_2 im Gas, 0,8 cc bei 14° C. und 750 mm: 0,0014 g
0,0144 g CO_2.
Folglich % C: 0,31 %.

Bei einem zweiten Versuch ergab die Analyse auf dieselbe Weise:

Gelöst: 1,2043 g
CO_2 im Rückstand: 0,0108 g
CO_2 im Gas: 0,5 ccm bei 14°C und 750 mm: 0,0009 g
0,0117 g CO_2
% C: 0,26 % C

Es ergiebt sich also, dass das Gold befähigt ist, Kohlenstoff zu lösen, und zwar bis zu etwa 0,3 %.

Versuche mit Mangan, Chrom und Wolfram.

In der mir zu Gebote stehenden Litteratur fanden sich keine bestimmten Angaben über Kohlenstofflegierungen dieser Metalle.

In zwei Versuchen wurde metallisches Mangan und Chrom, erhalten in kleinen Partien durch Reduktion von MnO, resp. Cr_2O_3 mit Kohle im Koksgebläseofen, bei Gegenwart von Kohlenstoff elektrisch geschmolzen. Die erhaltenen Metalle waren sehr spröde und von dunkelgrauer Farbe

Analyse:

a) Mangan: Gelöst im Druckrohr: 1,0110 g
Verbrennung des Rückstandes
gab CO_2: 0,1658 g
Gase: CO_2: —
Folglich % C: 4,47 %

b) Chrom: Gelöst: 0,7830 g
Verbrennung des Rückstandes: 0,0625 g CO_2
Gase: 0,8 ccm bei 19° u. 753 mm: 0,0014 g CO_2

0,0639 g

Folglich % C: 2,23 %

Metallisches Wolfram erhält man durch Glühen seiner Oxyde im Wasserstoffstrom als schwarzes Pulver, welches äusserst schwierig schmelzbar ist. Beim Erhitzen im elektrischen Ofen in Gegenwart von Kohlenstoff bildet sich ein Metall, welches die merkwürdige Eigenschaft besitzt, die Tiegelwandungen zu benetzen, während alle anderen untersuchten Metalle nicht an der Wandung des Tiegels haften. Es hat eine stahlgraue Farbe und besitzt grosse Härte und Sprödigkeit.

Analyse.

Mit Königswasser im Druckrohr gelöst: 0,6280 g
Der Rückstand sah rein weiss aus,
bestand also nur aus WO_3.
Gase: 43,5 ccm CO_2 bei 749 mm und 22°: 0,0758 g CO_2
Folglich % C: 3,30 %

Da aller Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrannt war, so muss hieraus geschlossen werden, dass das Wolfram den Kohlenstoff nur in chemischer Bindung enthält.

Versuche mit Magnesium, Zink, Kadmium, Aluminium, Zinn, Blei, Wismut und Antimon.

Litteraturangaben über Kohlenstoffverbindungen dieser Metalle finden sich nur spärlich und beziehen sich auf Zinn, Blei und Zink. Nach Gmelin-Krauts Handbuch existiert kein Zinnkohlenstoff. Die in demselben Werke unter Kohlenstoffblei angeführten, von Proust und Berzelius dargestellten schwarzen Pulver, tragen nicht den Charakter einer Metalllegierung und fallen daher nicht in das Bereich unserer Betrachtung.

Weit verbreitet findet sich die Ansicht, dass das Rohzink kohlenstoffhaltig sei, und in der That scheint der nach dem Lösen von Zink oft hinterbleibende schwarze Rückstand, sowie die dabei auftretenden übelriechenden Gase auf einen Kohlen-

stoffgehalt hinzuweisen. Nach Fresenius[1]) sind von Elliot und Stormer äusserst sorgfältige Analysen über die Zusammensetzung verschiedener Rohzinksorten veröffentlicht worden, woraus hervorgeht, dass sich Kohlenstoff in der Regel im Zink nicht vorfindet. Ausserdem hat Ch. Violette bestimmt nachgewiesen, dass das mittelst Zink entwickelte Wasserstoffgas frei von Kohlenwasserstoffen ist[2]). Um die Lösungsfähigkeit der genannten Metalle für Kohlenstoff zu prüfen, stellte ich mit jedem derselben folgende zwei Versuche an:

Versuch 1: Das in kleine Stücke zerschnittene Metall wurde mit Russ im Kohletiegel geschichtet und mehrere Stunden lang nahe bis zum Siedepunkt des Metalls erhitzt. War nach einmaligem Schmelzen noch kein Metallregulus erhalten, so wurde mechanisch ein Teil des überschüssigen Kohlenstoffs entfernt und nochmals zum Schmelzen erhitzt.

Versuch 2: Durch das im Rosetiegel geschmolzene Metall wurde etwa zwei Stunden lang ein mit Benzoldämpfen beladener Wasserstoffstrom geblasen. Da sich bei dieser Anordnung massenhaft Kohlenstoff ausscheidet, so ist unzweifelhaft die Möglichkeit einer Kohlenstoffaufnahme vorhanden gewesen.

Die in beiden Versuchen erhaltenen Produkte waren bei sämtlichen der Metalle *Mg, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, Sb, Bi* wiederum reines Metall. Die Kohlenstoffbestimmungen wurden alle im Druckrohr ausgeführt, und da in keinem Falle Kohlenstoff im Rückstande zu entdecken war, so handelte es sich nur um die Analyse der Gase.

Bemerkenswert ist, dass auch bei Zink, obwohl beim Lösen in Salzsäure übelriechende Gase auftraten, in den Druckgasen keine kohlenstoffhaltigen Gase nachweisbar waren.

Aus dem im Vorhergehenden Klargelegten geht hervor, dass von allen untersuchten Elementen dem Kobalt und Nickel die grösste Legierungsfähigkeit mit Kohlenstoff zukommt. Während nun beim Eisen Untersuchungen vorliegen über Legierungen, welche sowohl nur Silicium,[3]) als auch

1) Quant. Analyse II, 374.

2) Michaelis, Lehrbuch der anorg. Chemie II, I. S. 103.

3) Michaelis, Lehrb. d. anorg. Chemie, II, IV, 1, S. 735 und Ann. Chem. Pharm. 129, 57.

Kohlenstoff und Silicium zu gleicher Zeit enthalten, finden sich bei Kobalt und Nickel noch keine Angaben über derartige Legierungen. Im folgenden sind zuerst die Versuche mitgeteilt, welche sich auf die Darstellung des bis jetzt noch nicht erhaltenen Kobaltsiliciums und Nickelsiliciums beziehen, und später die Versuche, welche entscheiden sollten, inwieweit die Gegenwart des Siliciums die Kohlenstoffaufnahme beeinflusst.

A. Siliciumlegierungen von Kobalt und Nickel.

Die Siliciumlegierungen dieser Metalle wurden dargestellt durch Schmelzen eines Gemisches von reduziertem Metall mit pulverisiertem, aus Zink auskrystallisiertem Silicium.

Versuch 1. 5 g Kobalt mit 0,15 g *Si* gab ein stahlgraues Metallkorn.

Analyse. Gelöst: 1,3050 g
SiO_2: 0,0767 g
% *Si*: 2,70 %.

Versuch 2. 5 g *Co* mit 0,5 g *Si* zusammengeschmolzen gab ein graues, sehr sprödes Metall.

Analyse. Gelöst: 0,8995 g
SiO_2: 0,2290 g
% *Si*: 11,6 %.

Versuch 3. 5 g *Co* mit 1,5 g *Si* im Koksofen geschmolzen gab eine Metallkugel von ausserordentlicher Härte und Sprödigkeit. Die Farbe war hellmessinggelb. Es löste sich nur langsam in konzentrierter Salpetersäure, leichter in Königswasser.

Analyse. Gelöst: 0,2870 g
SiO: 0,1190 g
% *Si*: 19,3 %.

Die auf dieselbe Weise dargestellten Siliciumnickellegierungen waren in ihren Eigenschaften den Kobaltlegierungen mit demselben Siliciumgehalt ähnlich. Es wurden dargestellt Legierungen mit 3,5 % *Si*, 13 % *Si* und 19,95 % *Si*. Letztere Legierung entstand durch Zusammenschmelzen von 3,5 g *Ni*

mit 1 g *Si*. Diese Legierung hatte eine dunkelmessinggelbe Farbe und sehr glatte Oberfläche.

Analyse. Gelöst: 0,4240 g
SiO_2: 0,1823 g
% *Si*: 19,95 %.

Der Grund, weshalb Cl. Winkler[1]) keine geschmolzenen Siliciumlegierungen von Kobalt und Nickel erhalten hat, liegt jedenfalls nur daran, dass die Temperatur ungenügend war. Das Zusammenschmelzen findet erst bei höchster Weissglut statt.

Silicium-Kohlenstofflegierungen von Kobalt und Nickel.

Schmilzt man ein Gemenge von Kobalt, resp. Nickelmetall, mit Silicium und überschüssigem Kohlenstoff, so erhält man bei Anwendung der gleichen Menge Kohlenstoffs verschiedene Produkte je nach der Menge des zugemischten Siliciums.

Versuch 1. 10 g Kobalt mit 0,8 g Russ und 0,25 g Silicium vier Stunden auf höchste Weissglut erhitzt gaben ein Metall von eisengrauer Farbe.

Analyse. Gelöst: 2,1580 g; 1,0910 g
CO_2: 0,2320 g; SiO_2: 0,0330 g
% *C*: 2,51 % % *Si*: 1,41 %.

Versuch 2. 10 g Kobalt, 0,8 g Russ und 0,8 g *Si* liessen sich nur äusserst schwierig zusammenschmelzen. Das erhaltene Metall war sehr spröde und hatte das Aussehen des grauen Roheisens.

Analyse. Gelöst: 3,0177 g; 0,7433 g
CO_2: 0,1275 g; SiO_2: 0,1073 g
% *C*: 1,15 % % *Si*: 6,60 %.

Versuch 3. 10 g Nickel mit 0,8 g Russ und 0,25 g Silicium lieferten eine Legierung, welche dem Nickelkohlenstoff ähnlich war.

Analyse. Gelöst: 4,7228 g; 0,7423 g
CO_2: 0,3710 g; SiO_2: 0,0060 g
% *C*: 2,14 % % *Si*: 0,32 %.

1) Cl. Winkler, Journ. pr. Ch. 91, 193 und Lieb. u. Kopp, Jahresber. 1864, 208.

Versuch 4. 10 g Nickel mit 0,8 g Russ und 1 g Silicium liessen sich nach 4stündigem Erhitzen auf Weissglut zusammenschmelzen und es resultierte ein Metall, welches dem in Versuch 2 erhaltenen äusserlich völlig ähnlich war.

Analyse. Gelöst: 2,1755 g; 0,7700 g
CO_2: 0,0530 g; SiO_2: 0,1518 g
% *C*: 0,67 % % *Si*: 9,2 %.

Die Versuche lehren, dass die Kohlenstoffaufnahme bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silicium bis zu 1,4 %, Versuch 1, nicht beträchtlich gehindert wird.

Ist aber Silicium im Überschuss vorhanden, so wird auch bei Gegenwart von überschüssigem Kohlenstoff das Silicium leichter gelöst, als der Kohlenstoff und zwar gilt das Gesetz, dass das Metall um so weniger Kohlenstoff zu lösen vermag, je mehr Silicium vorhanden ist.

Resultate.

1. Die untersuchten Metalle gruppieren sich nach ihren nunmehr höchst bekannten Kohlenstoffgehalten, wie folgt:

Ag: 0,04 % (?)
Cu: 0,03 % (?)
Au: 0,3 %
Pt: 1,20 %
Cr: 2,23 %
Wo: 3,30 %
Mn: 4,47 %
Fe[1]): 5,8 %
Ni: 6,25 %
Co: 8,45 %

2. Dahingegen zeigen keine Neigung zu einer Kohlenstoffaufnahme die Metalle:

Mg, *Sn*,
Al, *Pb*,
Zn, *Sb*,
Cd, *Bi*.

1) Stölzel, Metallurgie: 1 Hälfte, S. 286.

3. Hervorgehoben zu werden verdient, dass die in den Lehrbüchern angegebenen Kohlenstoffsilberverbindungen nicht existieren.
4. Es existieren Siliciumlegierungen von Kobalt und Nickel, und zwar wurden solche dargestellt mit Siliciumgehalten bis je 20 %.
5. Sind in einem Metalle Silicium und Kohlenstoff zu gleicher Zeit gelöst, so ist um so weniger Kohlenstoff vorhanden, je mehr Silicium anwesend ist.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. W. Hempel in Dresden ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit gewährte thatkräftige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.